

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-22288

(43) 公開日 平成7年(1995) 1月24日

(51) Int.Cl.⁶H 0 1 G 9/04
9/022
9/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

9375-5E

H 0 1 G 9/05

G

9/02

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-165638

(22) 出願日 平成5年(1993) 7月5日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 藤原 正樹

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 向野 節

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 尾松 賢一

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

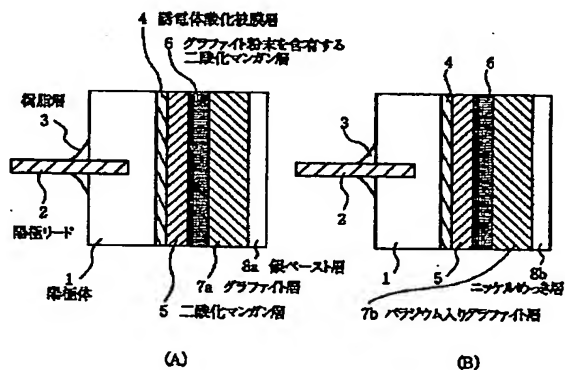
(74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサおよびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】従来の固体電解コンデンサは高温、高湿、高圧条件下での使用において陰極層に割れや剥離が生じ、電気的導通性が劣化する。この陰極層の割れ、剥離を防止する。

【構成】陽極リード2が植立された弁作用金属からなる陽極体1上に誘電体酸化被膜層4と二酸化マンガ層5、グラファイト粉末を含有する二酸化マンガ層6、グラファイト層7a (またはバジウム入りグラファイト層7b) 銀ペースト層8a (またはニッケルめっき層8b) を順次形成して固体電解コンデンサを構成することにより、陰極層の割れ、剥離を防止する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極リードが植立された弁作用金属からなる陽極体上に誘電体酸化被膜層と半導体酸化物層、グラファイト層および金属層が順次形成された陰極層を有する固体電解コンデンサにおいて、前記半導体酸化物層とグラファイト層の間にグラファイト粉末を含有する半導体酸化物層を有することを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項2】 前記グラファイト粉末を含有する半導体酸化物層のグラファイト粉末の粒径を0.1ミクロン～10ミクロンとしたことを特徴とする請求項1記載の固体電解コンデンサ。

【請求項3】 前記グラファイト粉末を含有する半導体酸化物層のグラファイト粉末の含有量が重量比で5～50%であることを特徴とする請求項1記載の固体電解コンデンサ。

【請求項4】 前記グラファイト粉末を含有する半導体酸化物層のグラファイト粉末の粒径とグラファイト層のグラファイト粉末の粒径がほぼ同一であることを特徴とする請求項1記載の固体電解コンデンサ。

【請求項5】 陽極リードが植立された弁作用金属からなる陽極体を形成する工程と、該陽極体上に誘電体酸化被膜層を形成し、該誘電体酸化被膜層上に半導体酸化物層、グラファイト層、金属層を順次形成し陰極層とする工程とを有することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法において前記半導体酸化物層とグラファイト層の間にグラファイト粉末を含有する半導体酸化物層を形成する工程を有することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は固体電解コンデンサに関する。特に固体電解コンデンサの陰極取り出しの構造およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の固体電解コンデンサは図2(A)に示すように弁作用を有する金属の粉末が加圧成型されてなる陽極体1に弁作用を有する金属線2が陽極リードとして予め植立されて真空中で焼結され、陽極酸化の手法により陽極体1の外周面に誘電体酸化被膜層4が形成され、この誘電体酸化被膜層の外周面に対向電極として二酸化マンガンの半導体酸化物層5が形成され、さらに接触抵抗を減らすためのグラファイト層7aを介して銀ペースト層8aが被着されて陰極層が形成されコンデンサ素子が構成される。

【0003】このようにして形成したコンデンサ素子は陰極各層間の機械的な接続強度が小さく、高温、高湿、高圧条件下での使用において陰極層に割れや剥離が生じ電気的導通性が劣化し、誘電体損失やインピーダンスが増大するという問題点があった。上述した電気的導通性

の劣化を抑制するために特開平2-11009号公報には図2(B)に示すように図2(A)と同一の材料を用い、同一の工程を経て半導体酸化物層5まで形成した素子をバラジウム粉末を混合したグラファイトペースト中に浸漬、乾燥しバラジウム入りグラファイト層7bを形成し、該バラジウム入りグラファイト層上に無電解めっきを行ない、無電解ニッケルめっき層8bを形成している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述した方法によれば高温、高湿、高圧条件下での使用時に陰極各層間、特に半導体酸化物層とグラファイト層の界面の割れ、剥離が生じ、電気的導通性が劣化し、誘電体損失やインピーダンスが増大するという問題点があった。

【0005】また、割れ、剥離が生じた箇所への金属粒子、グラファイト粒子のマイグレーションにより、漏れ電流が増大するという問題点もあった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の固体電解コンデンサは陽極リードが植立された弁作用金属からなる陽極体上に誘電体酸化被膜層と半導体酸化物層、グラファイト層および金属層が順次形成された陰極層を有する固体電解コンデンサにおいて、前記半導体酸化物層とグラファイト層の間にグラファイト粉末を含有する半導体酸化物層を有することを特徴として構成される。

【0007】本発明の固体電解コンデンサの製造方法は陽極リードが植立された弁作用金属からなる陽極体上に誘電体酸化被膜層と半導体酸化物層、グラファイト層および金属層が順次形成された陰極層を有する固体電解コンデンサにおいて、前記半導体酸化物層とグラファイト層の間にグラファイト粉末を含有する半導体酸化物層を有することを特徴として構成される。

【0008】

【実施例】次に本発明の実施例を従来品と比較して説明する。

【0009】図1(A)は本発明の第一の実施例による固体電解コンデンサの素子構造を示す模式断面図である。

【0010】本発明の第一の実施例として、弁作用を有する金属の一つであるタンタル粉末を加圧成型し真空焼結された陽極体1にはタンタル材の陽極リード2を植立する。陽極リード植立面には樹脂層3を形成した後、陽極酸化の手法により誘電体酸化被膜層4及び半導体酸化物層である二酸化マンガ層5を形成する。次いで本発明の方法を用い二酸化マンガ層5の外側にはグラファイト粉末を含有する二酸化マンガ層6を形成する。その後、従来の製造方法に従いグラファイト層7a、銀ペースト層8aを順次形成し本発明の固体電解コンデンサの素子を得た。

【0011】本発明の第二の実施例では図1(B)の如

く、第一の実施例と同一の材料を用い同一の工程を経てグラファイト粉末を含有する二酸化マンガ層6まで形成した素子をパラジウム粉末を混合したグラファイトペースト中に浸漬、乾燥しパラジウム入りグラファイト層7bを形成し、このパラジウム入りグラファイト層7b上に無電解めっきを行ない、無電解ニッケルめっき層8bを形成し、固体電解コンデンサの素子を得た。

【0012】次に上記二つの実施例の素子製造工程について詳細に説明する。図3は本発明の固体電解コンデンサの素子製造工程のフローチャートである。公知の手法により二酸化マンガ層5まで形成された素子を硝酸マンガ溶液にグラファイト粉末を懸濁した混合液に浸漬した後、温度200~250℃の雰囲気中で熱分解し、グラファイト粉末を含有する二酸化マンガ層6（被着厚み1μm~5μm）を形成する。上記混合液は、それぞれ重量比で硝酸マンガ溶液70%、グラファイト粉末30%を混合し、有機溶剤で希釈したものを使用した。また上記混合液に用いたグラファイト粉末の粒径は約1μmとした。

【0013】次にグラファイト粉末を懸濁した水溶液中に該グラファイト粉末を含有する二酸化マンガ層6の形成された素子を浸漬し、150~200℃の雰囲気中で乾燥してグラファイト層7aを形成する。このグラファイト層7aに用いたグラファイト粉末の粒径は、グラファイト粉末を含有する二酸化マンガ層6に用いたグラファイト粉末の粒径とほぼ同一とした。次に銀粉末、エポキシ樹脂、硬化剤が混合され、酢酸ブチルで希釈された銀ペースト中に素子を浸漬し、150~200℃の雰囲気中で乾燥硬化し銀ペースト層8aを形成し、本発明の第一の実施例の固体電解コンデンサの素子とした。

【0014】本発明の第二の実施例では、上述の第一の実施例と同一の材料を用い、同一の工程を経てグラファイト粉末を含有する二酸化マンガ層6まで形成された素子をグラファイト粉末、パラジウム粉末を懸濁した溶液中に浸漬し、150~200℃の雰囲気中で熱硬化してパラジウム入りグラファイト層7bを形成する。更にパラジウム入りグラファイト層7b上には、めっき液として例えばジメチルアミノボランを還元剤とする無電解ニッケルめっき液を使用して、めっきを行ない、ニッケルめっき層8bと形成し、本発明の実施例の固体電解コンデンサの素子とした。

【0015】次に本発明の固体電解コンデンサの性能について述べる。以上述べた本発明の二つの実施例と二つの従来例の固体電解コンデンサの中から任意に20個ずつ抜き取り、プレッシャークーラー試験（120℃、2気圧の雰囲気中に100hr無負荷で放置）に供した。図4（A）、（B）はそれぞれ本発明の第一の実施例の固体電解コンデンサ、および第一の実施例の固体電解コンデンサ（いずれも銀ペースト品）のtanδ（周波数120Hzにて測定）の推移を示す図である。第一の従来例

の固体電解コンデンサはtanδが著るしく劣化し、50hr後には測定不能のものがあつた。一方、本発明の第一の実施例の固体電解コンデンサでは100hr後でもtanδの増加は、ごくわずかで経時劣化が少ない。

【0016】また図5（A）、（B）は、それぞれ本発明の第二の実施例の固体電解コンデンサおよび第二の従来例の固体電解コンデンサ（いずれもニッケルめっき品）でプレッシャークーラー試験に供した時のtanδ（周波数120Hzにて測定）の推移を示す図である。

10 本発明の第二の実施例の固体電解コンデンサは第二の従来例の固体電解コンデンサに比してtanδが著るしく小さく、経時劣化も少ない。

【0017】前記グラファイト粉末を含有する二酸化マンガ層6は二酸化マンガ層5とグラファイト層7a、7bの性質を併せ持つため界面抵抗が低減され、インピーダンスを低減する効果を有する。図6は本発明の第一の実施例および第一の従来例の固体電解コンデンサ（いずれも銀ペースト品）のインピーダンス~周波数特性を示す図である。図7は本発明の第二の実施例および第二の従来例の固体電解コンデンサ（いずれもニッケルめっき品）のインピーダンス~周波数特性を示す図である。上記グラファイト粉末を含有する二酸化マンガ層6を有する固体電解コンデンサは従来例の固体電解コンデンサに比してインピーダンス（10⁶Hz付近でのボトム値）は半分以下である。

【0018】なお、本実施例では陽極極体にタンタルを用いているが、弁作用を有するニオブ、チタン、アルミニウム等の金属を用いてもよいことは勿論である。

【0019】

30 【発明の効果】以上述べた如く、本発明の半導体酸化物層とグラファイト層の間にグラファイト粉末を含有する半導体酸化物層を有することを特徴とする固体電解コンデンサは、

（1）グラファイト粉末を含有する半導体酸化物層とグラファイト層の界面でグラファイト粉末同士が凹凸をつくり、アンカー効果により、半導体物層とグラファイト層の界面の割れ、剥離が防止され、高温、高湿、高圧条件下での使用でもtanδの劣化を解消できる。

40 【0020】（2）グラファイト粉末を含有する半導体酸化物層は、半導体酸化物層とグラファイト層の双方の性質を併せ持つため界面抵抗が低減され、インピーダンスを従来品の半分以下にまで低減することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】（A）は本発明の第一の実施例、（B）は第二の実施例の固体電解コンデンサの素子構造を示す模式断面図。

【図2】（A）は第一の従来例、（B）は第二の従来例の固体電解コンデンサ素子構造を示す模式断面図。

【図3】本発明の第一、第二の実施例の固体電解コンデ

ンサの製造工程を示すフローチャート。

【図4】(A)は本発明の第一の実施例、(B)は第一の従来例の固体電解コンデンサをプレッシャークーラー試験に供した時の $\tan \delta$ の推移を示す特性図。

【図5】(A)は本発明の第二の実施例、(B)は第二の従来例の固体電解コンデンサをプレッシャークーラー試験に供した時の $\tan \delta$ の推移を示す特性図。

【図6】(a)は本発明の第一の実施例、(b)は第一の実施例の固体電解コンデンサのインピーダンス～周波数特性を示す特性図。

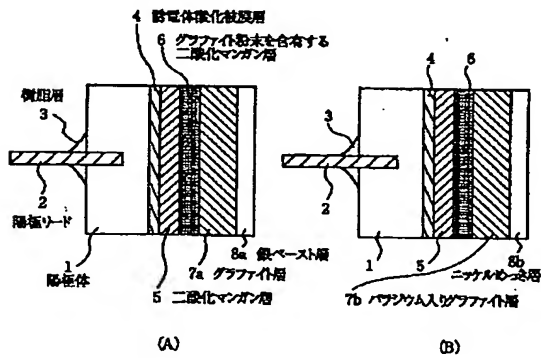
【図7】(a)本発明の第二の実施例、(b)は第二の従来例の固体電解コンデンサのインピーダンス～周波数*

* 特性を示す特性図。

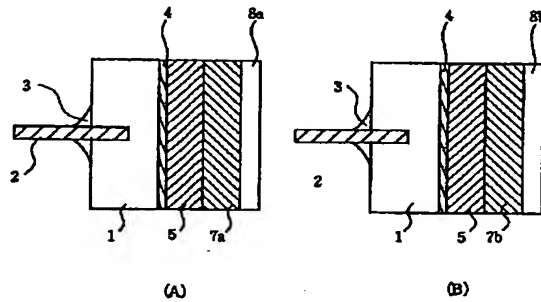
【符号の説明】

- | | |
|-----|----------------------|
| 1 | 陽極体 |
| 2 | 陽極リード |
| 3 | 樹脂層 |
| 4 | 誘電体酸化被膜層 |
| 5 | 二酸化マンガ層 |
| 6 | グラファイト粉末を含有する二酸化マンガ層 |
| 7 a | グラファイト層 |
| 7 b | パラジウム入りグラファイト層 |
| 8 a | 銀ペースト層 |
| 8 b | ニッケルめっき層 |

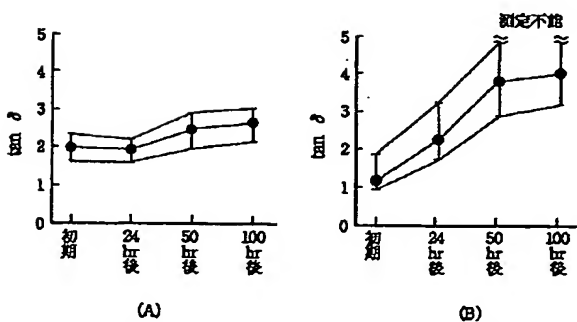
【図1】



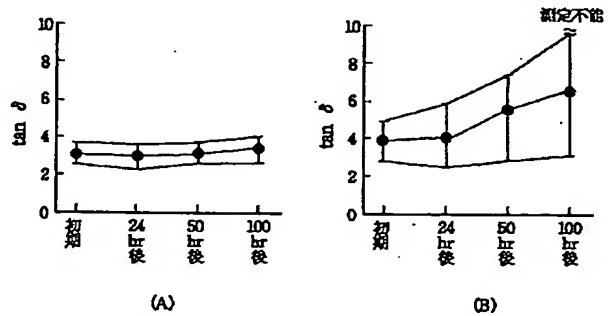
【図2】



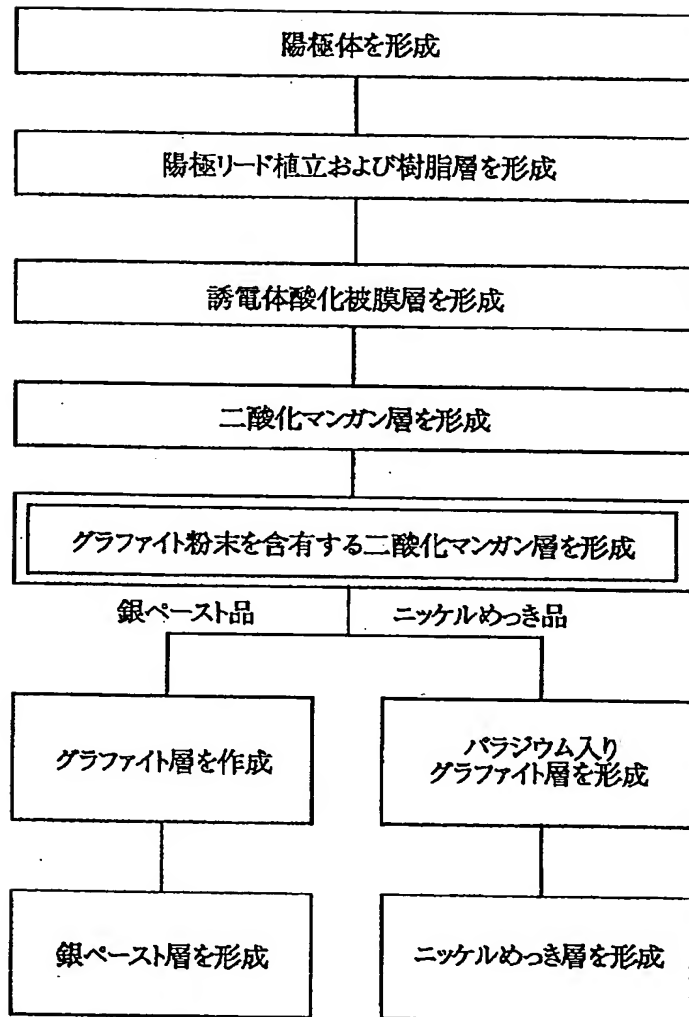
【図4】



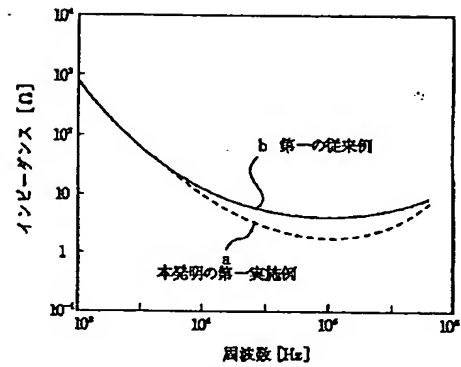
【図5】



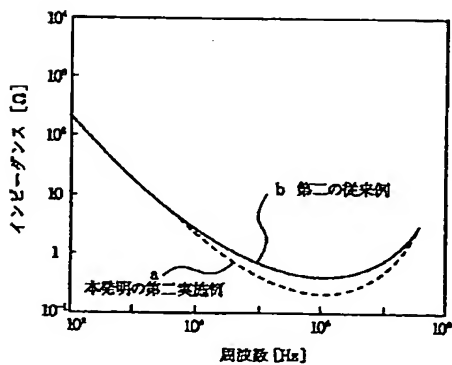
【図3】



【図6】



【図7】



(6)

特開平7-22288

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

序内整理番号

F I

H 0 1 G 9/24

技術表示箇所

A